

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130487

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.⁴

C 0 8 L 71/02

識別記号

F I

C 0 8 L 71/02

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-285047

(22) 出願日 平成8年(1996)10月29日

(71) 出願人 000108993

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(72) 発明者 三浦 克人

兵庫県三田市けやき台5丁目2番1号

(72) 発明者 横田 政徳

兵庫県尼崎市大島2丁目35-1

(72) 発明者 肥後橋 弘高

兵庫県尼崎市武庫の里2丁目7番1-104

(72) 発明者 池澤 貴弘

兵庫県尼崎市武庫の里2丁目7番1-301

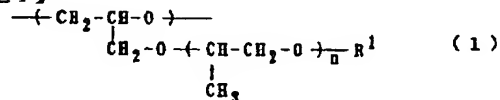
(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質及びこれを用いた電池

(57) 【要約】

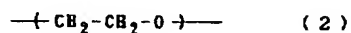
【課題】 従来の固体電解質に比べてイオン伝導性に優れ、しかも、加工性、成形性、機械的強度や柔軟性にも優れるという特徴を有する高分子固体電解質を得る。

【解決手段】 主鎖構造が(1)式の構造単位5~70モル%と(2)式の構造単位90~30モル%とからなり重量平均分子量が $10^4 \sim 10^7$ であるオリゴオキシプロピレン側鎖を有するポリエーテル共重合体に、該共重合体に可溶性の電解質塩化合物を配合した高分子固体電解質。

【化1】

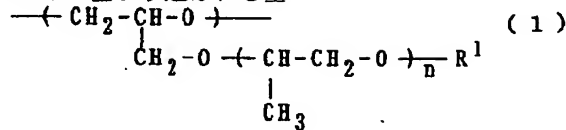


【化2】

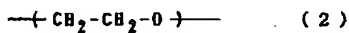


【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖構造が下記(1)式の構造単位5～70モル%と(2)式の構造単位95～30モル%からなる共重合体であって、(1)式のR¹は炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基および炭素数7～12のアラルキル基より選ばれる基



【化2】



【請求項2】 (1)式のR¹が炭素数1～6のアルキル基又は炭素数が2～6のアルケニル基である請求項1に記載の高分子固体電解質。

【請求項3】 ポリエーテル多元共重合体の重量平均分子量が10⁵～5×10⁶である請求項1又は2に記載の高分子固体電解質。

【請求項4】 (1)式の構造単位5～60モル%と(2)式の構造単位95～40モル%のポリエーテル共重合体を用いる請求項1～3のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項5】 電解質塩化合物が金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、AsF₆⁻、PF₆⁻、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、R²SO₃⁻、[(R²SO₂)(R³SO₂)N]⁻、[(R²SO₂)(R³SO₂)(R⁴SO₂)C]⁻、及び[(R²SO₂)(R³SO₂)Y]⁻から選ばれた陰イオンとからなる化合物である請求項1～4のいずれかに記載の高分子固体電解質。但し、R²、R³、R⁴、及びYは電子吸引性基である。

【請求項6】 R²、R³、及びR⁴は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリール基であり、Yがニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基、又はシアノ基である請求項5に記載の高分子固体電解質。

【請求項7】 金属陽イオンがLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、及びBa金属から選ばれた金属の陽イオンである請求項5又は6に記載の高分子固体電解質。

【請求項8】 金属陽イオンが遷移金属の陽イオンである請求項5又は6に記載の高分子固体電解質

であり、側鎖部分となるオキシプロピレン単位の重合度nが1～12であり、重量平均分子量が10⁴～10⁷であるポリエーテル共重合体および該共重合体に可溶性の電解質塩化合物からなることを特徴とする高分子固体電解質。

【化1】

【請求項9】 金属陽イオンがMn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、及びAg金属から選ばれた金属の陽イオンである請求項5又は6に記載の高分子固体電解質

【請求項10】 電解質塩化合物とポリエーテル共重合体の配合割合が電解質塩化合物のモル数/エーテルの酸素原子の総モル数の値が0.0001～5である請求項1～9のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の高分子固体電解質を用いた電池。

【発明の詳細な説明】

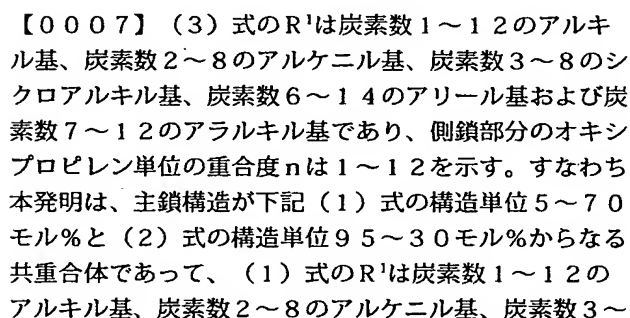
【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高分子固体電解質に関し、特に電池、キャパシター、センサー等の電気化学デバイス用材料として好適な高分子固体電解質及びこれを用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、電池、キャパシター、センサーなどの電気化学デバイスを構成する電解質は、イオン伝導性の点から溶液またはペースト状のものが用いられているが、液漏れによる機器の損傷の恐れがあること、また電解液を containment を必要とするので、デバイスの超小型化、薄型化に限界があることなどの問題点が指摘されている。これに対し無機結晶性物質、無機ガラス、有機高分子系物質などの固体電解質が提案されている。有機高分子系物質は一般に加工性、成形性に優れ、得られる固体電解質が柔軟性、曲げ加工性を有し、応用されるデバイスの設計の自由度が高くなることなどの点からその進展が期待されている。しかしながら、イオン伝導性の面では他の材質より劣っているのが現状である。

【0003】 エチレンオキシドの単独重合体とアリカリ金属イオン系におけるイオン伝導性の発見より、高分子固体電解質の研究は活発に行われるようになった。その結果、ポリマーマトリックスとしては、その運動性の高さ及び金属カチオンの溶解性の点でポリエチレンオキシドなどのポリエーテルが最も有望と考えられている。イオンの移動はポリマーの結晶部ではなくアモルファス部分で起こることが明らかにされている。それ以来、ポリ



体何れの共重合タイプでも良いがランダム共重合体の方がよりポリエチレンオキシドの結晶性を下げる効果が大いので好ましい。

【0012】本発明において、ポリエーテル共重合体の(1)式の側鎖部分のオキシプロピレン単位の重合度 n は1~12が好ましく、12を越えると得られた固体電解質のイオン伝導性が低下し好ましくない。またポリエーテル共重合体の分子量は、加工性、成形性、機械的強度、柔軟性を得るためには重量平均分子量 $10^4 \sim 10^7$ 、好ましくは $10^5 \sim 5 \times 10^6$ のものが適する。重量平均分子量が 10^4 より小さいと得られた電解質が液状となるため液漏れを生じ実用上好ましくなく、また 10^7 を越えると加工性、成形性に問題を生ずる。本発明においてはポリエーテル共重合体のガラス転移点は -60°C 以下、融解熱量は 70 J/g 以下のものが使用に適する。ガラス転移点及び融解熱量が上記値を越えるものはイオン伝導性の低下を招く。

【0013】本発明において用いられる電解質塩化合物としては、本発明のポリエーテル共重合体に可溶のものならば何でもよいが、本発明においては以下に挙げるものが好ましく用いられる。即ち、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 R^2SO_3^- 、 $[(\text{R}^2\text{SO}_2)(\text{R}^3\text{SO}_2)\text{N}]^-$ 、 $[(\text{R}^2\text{SO}_2)(\text{R}^3\text{SO}_2)(\text{R}^4\text{SO}_2)\text{C}]^-$ 、及び $[(\text{R}^2\text{SO}_2)(\text{R}^3\text{SO}_2)\text{YC}]^-$ から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。但し、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び Y は電子吸引性基である。好ましくは R^2 、 R^3 、及び R^4 は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリール基であり、 Y はニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基、又はシアノ基である。 R^2 、 R^3 、及び R^4 は各々同一であっても、異なっていてよい。金属陽イオンとしては遷移金属の陽イオンを用いる事ができる。好ましくは Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 及び Ag 金属から選ばれた金属の陽イオンが用いられる。又、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Mg 、 Ca 及び Ba 金属から選ばれた金属の陽イオンを用いても好ましい結果が得られる。電解質塩化合物として前述の化合物を2種類以上併用することは自由である。

【0014】本発明において、上記可溶性電解質塩化合物の使用量はポリエーテル共重合体の主鎖及び側鎖を含めたエーテル酸素原子の総モル数に対して、可溶性電解質塩化合物のモル数/エーテル酸素原子の総モル数の値

が $0.0001 \sim 5$ 、好ましくは $0.001 \sim 0.5$ の範囲がよい。この値が5を越えると加工性、成形性及び得られた固体電解質の機械的強度や柔軟性が低下し、さらにイオン伝導性も低下する。

05 【0015】

【発明の実施の形態】本発明の高分子固体電解質の製造方法は特に制約はないが、通常夫々の成分を機械的に混合するか、或いは溶剤に溶解させて混合した後、溶剤を除去するなどの方法によって製造される。機械的に混合する手段としては、各種ニーダー類、オープンロール、押出機などを任意に使用できる。溶剤を使用して製造する場合は各種極性溶媒、例えばテトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が単独、或いは混合して用いられる。溶液の濃度は特に制限はないが $1 \sim 50$ 重量%が好ましい。また固体電解質は必要に応じ架橋しても良い。共重合体を架橋する際の架橋剤としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物を例示することができる。

【0016】本発明で示された高分子固体電解質を用いると、高分子の利点である可とう性を有して大面積薄膜形状の固体電解質が容易に得られる。例えば本発明で示された高分子固体電解質を用いた電池の作製が可能である。この場合、正極材料としてはリチウム-マンガン複合酸化物、コバルト酸リチウム、五酸化バナジウム、ポリアセン、ポリピレン、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサライド、ポリピロール、ポリフラン、ポリアズレン等がある。負極材料としてはリチウムがグラファイトあるいはカーボンの層間に吸蔵された層間化合物、リチウム金属、リチウム-鉛合金等がある。実施例6に電池の一例を示す。また高い電気伝導性を利用してアルカリ金属イオン、 Cu イオン、 Ca イオン、及び Mg イオン等の陽イオンのイオン電極の隔膜としての利用も考えられる。

【0017】

【実施例】

40 (モノマー合成例) ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 500 g (3.4 モル)、エピクロロヒドリン 937 g (10.1 モル)及びトリエチルベンジルアンモニウムクロライド 7.6 g (3.4×10^{-2} モル)を還流冷却器、温度計及び攪拌機を備えたフラスコに入れ、 45°C で加熱攪拌しながら 48% 苛性ソーダ水溶液 337 g (4.1 モル)を1時間で滴下した。滴下終了後同温度で6時間反応を行った。冷却後、塩化メチレンで抽出を行った後、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下で蒸留精製して目的物であるジプロピレングリコールグリシジルメチルエーテル 345 g (収率 50%)を得た。得ら

れた生成物は¹H NMRによりその構造を確認した。得られたモノマーの沸点は1 mmHgで89℃、屈折率(n_D^{30})は1.4288であった。このモノマーは実施例4に用いた。

(触媒の製造例) 攪拌機、温度計及び蒸留装置を備えた3つ口フラスコにトリブチル錫クロライド10g及びトリブチルホスフェート35gを入れ、窒素気流下に攪拌しながら250℃で20分間加熱して留出物を留去させ残留物として固体状の縮合物質を得た。以後これを重合用触媒として使用した。

【0018】実施例1～2、比較例1～5

第1表及び第2表のポリエーテル共重合体(比較例1ではポリエーテル共重合体のかわりにポリエチレンオキシドを用いた。)1gをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数/エーテルの酸素原子の総モル数が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして充分乾燥し、フィルムを得た。実施例及び比較例の結果を各々第1表及び第2表にまとめた。第1表及び第2表中、ガラス転移温度、融解熱量は理学電気(株)製示差走査熱量計DSC8230Bを用い、窒素雰囲気中、温度範囲-100～80℃、昇温速度10℃/minで測定した。導電率 σ の測定は白金を電極とし、電圧0.5V、周波数範囲5Hz～1MHzの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。

【0019】実施例3

第1表のポリエーテル共重合体1gをアセトニトリル20mlに溶解し、リチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(以下LiTFSIとする)のモル数/エーテルの酸素原子の総モル数が0.03となるようにLiTFSIのアセトニトリル溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして充分乾燥し、フィルムを得た。実施例1～2と同様

の方法でフィルムの特性を測定した。35℃における固体電解質の導電率は $7.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

【0020】実施例4、5

第1表のポリエーテル共重合体1gをアセトニトリル20mlに溶解し、LiTFSIのモル数/エーテルの酸素原子の総モル数が0.05となるようにLiTFSIのアセトニトリル溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして充分乾燥し、フィルムを得た。実施例1～2と同様の方法でフィルムの特性を測定した。本発明電解質が特に優れたイオン伝導性を有することは、比較例と対比して明らかである。

【0021】実施例6

電解質として実施例3で得られた高分子固体電解質、負極としてリチウム金属箔、及び正極としてコバルト酸リチウム(LiCoO_2)を用いて二次電池を構成した。高分子固体電解質のサイズは10mm X 10mm X 1mmである。リチウム箔のサイズは10mm X 10mm X 0.1mmである。コバルト酸リチウムは所定量の炭酸リチウム及び炭酸コバルト粉末を混合した後900℃で5時間焼成する事により調製した。次に、これを粉砕し、得られたコバルト酸リチウム85重量部に対してアセチレンブラック12重量部と実施例3で得られた高分子固体電解質3重量部を加えロールで混合した後、300 Kgw/cm²の圧力で10mm X 10mm X 2mmにプレス成形して電池の正極とした。実施例3で得られた高分子固体電解質をリチウム金属箔とコバルト酸リチウム板ではさみ、界面が密着するように10 Kgw/cm²の圧力をかけながら電池の充放電特性を調べた。初期の端子電圧3.2Vでの放電電流は0.4mA/cm²であり、0.3mA/cm²で充電可能であった。本実施例の電池は容易に薄いものに作製できるので、軽量でしかも大容量の電池になる。

【0022】

【表1】

第1表

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
共重合体の組成 (モル%)					
エチレンオキシド	95	92	83	72	58
(1) 式のものモノマー成分	5	8	17	28	44
(1) 式の構成単位					
置換基: R ¹	-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
重合度: n	2	2	3	2	2
共重合体の重量平均分子量	240万	120万	80万	70万	35万
共重合体のガラス転移温度 (°C)	-68	-69	-71	-74	-75
共重合体の融解熱量 (J/g)	69	58	40	19	19
固体電解質フィルムの導電率 (S/cm)					
35°C	4.6×10 ⁻⁵	5.1×10 ⁻⁵	7.8×10 ⁻⁵	8.1×10 ⁻⁵	8.7×10 ⁻⁵

【0023】

【表2】

第2表

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
共重合体の組成 (モル%)					
エチレンオキシド	100			98	10
エビクロロヒドリン		77			
プロピレンオキシド			72		
(1) 式のものモノマー		23	28	2	90
(1) 式の構成単位					
置換基: R ¹		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
重合度: n		2	2	1	2
共重合体の重量平均分子量	94万	34万	16万	230万	10万
共重合体のガラス転移温度 (°C)	-59	-33	-79	-63	-72
共重合体の融解熱量 (J/g)	175	18	3	90	24
固体電解質フィルムの導電率 (S/cm)					
35°C	2.9×10 ⁻⁶	3.2×10 ⁻⁸	4.5×10 ⁻⁸	5.9×10 ⁻⁸	定性評価のため 測定不能

【0024】

【発明の効果】本発明の高分子固体電解質は加工性、成形性、機械的強度、柔軟性などに優れており、かつそのイオン伝導性は著しく改善されている。したがって固体

電池をはじめ、大容量コンデンサー、表示素子、例えばエレクトロクロミックディスプレイなど電子機器への応用が期待される。